

Bibliographic Information

Neutralization of poly(ether polyols containing basic catalysts). Nagata, Kosaburo; Sugiura, Tomio. (Sanyo Chemical Industries, Ltd., Japan). Japan. Kokai (1976), 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 51101099 19760907 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 75-26336 19750303. CAN 86:6112 AN 1977:6112 CAPLUS (Copyright 2002 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 51101099	A2	19760907	JP 1975-26336	19750303
JP 56005413	B4	19810204		

Abstract

100
11
An alkylene oxide is treated with polyols in the presence of basic catalysts and the products are neutralized with surfactants having SO₃H or OSO₃H groups to give polyether polyols for urethane polymer manuf. Thus, 3900 parts propylene oxide was charged to a mixt. of 92 parts glycerol and 6 parts KOH followed by 450 parts ethylene oxide to give a polyol (I) [9082-00-2]. The I (100 parts) was treated with 8 parts dodecylbenzenesulfonic acid [27176-87-0] and dehydrated to give a product having pH 6.3 and OH no. 38.0. A polyurethane foam prep'd. from the above product had mech. properties superior to those of a similar foam from I neutralized with HCl.



特許公報 (2) 件名ラベル
(100 円)

特許長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称
ポリエーテルポリオールの製法

2. 発明者
住所 京都府京都市左京区野田町1089-3
氏名 永田更三郎

他 1 名

3. 特許出願人

住所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
氏名 (228) 三洋化成工業株式会社
代表者 島羽田照

4. 代理人
住所 大阪市東区平野町4丁目18番地
東通ビル(8階)
氏名 (6915) 恩原光耀

5. 添付書類の目録

(1) 明細書 1通
(2) 任状 1通

明細書

1. 発明の名称

ポリエーテルポリオールの製法

2. 特許請求の範囲

アルカリ触媒の存在下活性水素2個以上を有する化合物にアルキレンオキサイドを付加させたのち、-80.3H基または-0.80.3H基を有する界面活性剤で中和することを特徴とするポリエーテルポリオールの製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエーテルポリオールの製法に関するもので、さらに詳しくはポリウレタンフォームの原料とするに適したポリエーテルポリオールの製法に関するものである。

従来ポリエーテルポリオールは活性水素を2個以上有する化合物にアルカリ触媒の存在下アルキレンオキサイドを付加させて得られるもの

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑯ 特開昭 51-101099

⑯ 公開日 昭51. (1976) 9. 7

⑯ 特願昭 50-264496

⑯ 出願日 昭50. (1975) 3. 3

審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号

7160 4F
7160 4F

⑯ 日本分類

26(4)H11
26(4)H013

⑯ Int.Cl²

C08G 65/00

(以下付加物という。)であるが、このものは付加物中にアルカリ触媒が残留しているためアルカリ性を示し、これを直ちにポリウレタンフォームの原料として使用することはできない。何故なら、付加物中に残留するアルカリ触媒がポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとの反応を阻害するからである。このために残留しているアルカリ触媒を中和するとか、或は除去するといつたいわゆる精製が必要となる。このような精製の方法としては、例えば酢酸、リン酸などの弱酸で触媒を中和する方法があり、アルキレンオキサイド付加型界面活性剤の製造においてはかなり有効である。しかしながら中和により生成した塩が付加物に十分溶解しないため付加物が混濁し、また右のポリイソシアネートとの反応を著しく阻害するため、有機ポリイソシアネートと反応させるウレタン原料としては使用できない。また硫酸、塩酸などの弱酸で触媒を中和し、付加物に対して不溶性塩を形成させ、脱水後析出した塩を分離することによ

り除去する方法がある。しかしこの方法では生成塩の完全な除去は困難であり、広く利用されていない。さらにまた活性白土、合成ケイ酸アルミニウム、合成ケイ酸マグネシウムなどの吸着剤を使用して触媒を吸着除去する方法がある。しかしこの方法では吸着剤を多く必要とし、また触媒以外に若干の主成分も吸着されるので収率が低下する。

本発明者らは上記のような面倒な触媒の除去を行なうことなく、単に中和するだけでしかも生成塩はポリエーテルポリオール中に溶解し、ポリイソシアネートとの反応を阻害しないポリウレタンフォームの製造用に適したポリエーテルポリオールを製造する方法を見出し本発明に到達した。すなわち本発明はアルカリ触媒の存在下活性水素を2個以上有する化合物にアルキレンオキサイドを付加させたのち-SO₃H基または-O SO₃H基を含有する界面活性剤で中和することを特徴とするポリエーテルポリオールの製法である。

ミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、テトラ又はヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノエチルビペラジン、0-、0-およびP-フェニレンジアミン、2,4-および2,6-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノ-P-キシレン、トルイジン、多核または縮合核芳香族ポリアミン例えば1,4-ナフタレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、ベンジジン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジフェニルジアミン、1,4-アントラジアミン、9,10-ジアミノフェナントレン、4,4'-ジアミノアソベンゼンなどがあげられる。上記アルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ステレンオキサイド、エピクロロヒドリン、置換基を有するアルキレンエボキサイドなどがあげられる。また上記アルカリ触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、ナトリウム

本発明におけるポリエーテルポリオールとしては、アルカリ触媒の存在下活性水素2個以上を有する化合物(以下出発物質という)にアルキレンオキサイドを付加させたのち、-SO₃H基または-O SO₃H基を含有する界面活性剤で中和するアルカリ触媒を中和することにより製造されるものである。上記出発物質としては例えば水、多価アルコール類、多価エノール類(ポリ)アミン類があげられ、多価アルコール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-アタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、トリエタノールアミン、ソルビトール、甘油など、多価エノール類としてはレゾルシン、ヒドロキノン、4,6-ジエタシヤリーブチルピロカチキン、2,2-ビス-(P-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス-P-(ヒドロキシフェニル)メタンなど；(ポリ)アミン類としてはアンモニア、メチルアミンのようなアルキルアミン、エチレンジア

ムメチラート、カリウムメチラート、金属ナトリウム、金属カリウムおよびトリメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、のような第3級アミンなどがあげられる。

本発明において出発物質にアルキレンオキサイドを付加させる方法は従来公知の方法で行なえばよい。すなわち前述の出発物質にアルカリ触媒の存在下50~200℃に加熱してアルキレンオキサイドを徐々に圧入して反応させる方法などである。

本発明において使用される-SO₃H基を含有する界面活性剤としては、直鎖又は分岐ドデシルベンゼンスルホン酸の直鎖又は分岐アルキル^{23字}ベンゼンスルホン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、エオレフィンスルホン酸、エースルホン化脂肪酸(エステル)、スルホコバク酸ジエステル、脂肪酸エステルスルホン酸、脂肪酸アミドスルホン酸、石油スルホン酸などがあげられる。また-O SO₃H基を含有する界面活性剤としては高級アルコールの硫酸エステルがあり、該高級アルコールとしてはラウリル、セチル、

ステアリル、オレイルアルコールなどの分留天然アルコール、抹香アルコール、牛脂選元アルコール、ヤシ油選元アルコールなどの天然アルコールやチグラーーアルコール、オキソアルコール、セカンダリーアルコールなどの合成アルコールが含まれる。また高級アルキルエーテル硫酸エステル（上記高級アルコールにエチレンオキサイドを付加させたものの硫酸エステル）やグリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ソルビタンのような多価アルコールにアルキレンオキサイド（例えばプロピレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドとの混合物）を付加させたものの硫酸エステル、オリーブ油、牛脂、ヒマシ油、抹香鯨油などのような不飽和油脂や不飽和ロウの硫酸化物、硫酸化オレイン酸（ブチル）や硫酸化リシノレン酸（ブチル）などのような硫酸化脂肪酸（エステル）、硫酸化オレフィンアルキルアリールエーテル硫酸エステルなどがあげられる。

はトルエンジイソシアネット（2.4-，2.6-異性体比80:20のもの）、粗ジフェニルメタンジイソシアネット、ヘキサメチレンジイソシアネット、ヨーおよびP-キシリレンジイソシアネット、イソホロンジイソシアネット、ポリ（フェニルメチレン）ポリイソシアネット、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールと過剰の上記ポリイソシアネットを反応させて得たブレボリマーなど公知のもの；触媒としてはアミン系（例えばトリエチレンジアミン）、堿系（例えばジアチル堿ジラウレート）のもの、発泡剤としては水、トリクロロモノフルオロメタンなど、添加剤としては染料、顔料、整泡剤、可塑剤、増量剤、耐炎剤、架橋剤などそれぞれ通常のものでよい。これらの原料を使用して混合、反応させる方法も公知の方法でよくたとえば全成分を同時に混合反応させる方法（一段法）、段階的に混合、反応させる方法（二段法）のいずれでもよい。

本発明の方法により、ポリウレタンフォーム

これらの二種の界面活性剤は単独でじまと混合物の形でも使用することができる。これら界面活性剤のうちで好ましいのはアルキルベンゼンスルホン酸、ヨーオレフィンスルホン酸、抹香アルコール硫酸エステルなどである。

本発明において $-SO_3H$ 基又は $-OSO_3H$ 基を含有する界面活性剤によりポリエーテルポリオールを中和する方法としては、前述の公知の方法で得られたポリエーテルポリオールを搅拌しながらpHが5.5～7.5程度になるように上記界面活性剤を加えて中和する方法でよい。中和する温度は特に限定されず例えば室温から70℃である。中和を行なつた後はさらに減圧下脱水すればよい。

本発明の方法で得られたポリエーテルポリオールを使用してポリウレタンフォームを製造するには通常の方法と同じでよく、触媒、発泡剤および添加剤の存在下本発明の方法で得たポリエーテルポリオールとポリイソシアネットとを反応させればよい。ポリイソシアネットとして

の原料に適したポリエーテルポリオールが、面倒な触媒除去作業を必要とせず、単に触媒を中和するだけで簡単に製造できる。しかも本発明の方法により得られたポリエーテルポリオールを使用して得たポリウレタンフォームは、従来の触媒除去作業を行なつて得られたポリエーテルポリオールを使用して得たポリウレタンフォームと性能を比較した場合同等である。また本発明の方法で得たポリエーテルポリオール中には中和により生成した界面活性剤（塩の形のもの）が含まれているので、ポリウレタンフォームを製造するとき生成した泡を安定化したり整えたりする所謂整泡効果をも有しており、整泡剤の使用量が少なくてよい。

以下実施例により本発明を説明する。実施例中の部は重量部をあらわす。

実施例1

グリセリン92部に水酸化カリウム6部を触媒としてプロピレンオキサイド3900部、次いでエチレンオキサイド450部を反応させる。

(未中和ポリオール Iとする。) 未中和ポリオール I 100 部にドデシルベンゼンスルホン酸 8 部を加え充分に中和し脱水を行なうと pH = 6.3, OH-価 38.0 の常温で均一透明なポリエーテルポリオールが得られる。(pH の測定は試料 10g にイソプロピルアルコール 37.5 ml, 水 22.5 ml からなる溶媒に溶解し, pH メーターにて測定することにより行なう。この測定方法は以下の実施例, 比較例でも同じである。)

実施例 2

実施例 1 の未中和ポリオール I, 1000 部に林普アルコール硫酸エステルを 6.8 部加え, 充分に中和し脱水する pH = 6.5, OH-価 38.5 の常温で均一透明なポリエーテルポリオールが得られる。

比較例 1

実施例 1 の未中和ポリオール I, 1000 部に塩酸で pH = 6.0 位まで中和し, 充分に脱水して中和塩を析出させた後, 塩を沪過除去する。さらに脱水を行なうと常温で均一透明で pH = 6.8

表 2 フォーム物性

試験方法	1	2	3
密度 (kg/m ³)	32.1	31.5	34.4
引張強度 (kg/cm ²)	0.52	0.50	0.44
切断伸度 (%)	100	110	95
引裂強度 (kg/cm)	0.37	0.33	0.30
25%圧縮強度 (kg/50in ²)	6.0	6.2	6.5
65%圧縮強度 (kg/50in ²)	16.1	16.8	17.5
永久圧縮率 (%)	6.0	5.2	4.4
セル状態	細かい	細かい	粗い

表に示すように実施例 1, 実施例 2 のポリエーテルポリオールと比較例 1 のポリエーテルポリオールからのフォーム物性値はほとんど差がない。又実施例 1, 実施例 2 のポリエーテルポリオールから得られるフォームは均一な気泡を有していた。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

代理人 鎌原光彦

特開昭51-101099(4)
OH-価 37.5 のポリエーテルポリオールが得られた。

(物性試験)

実施例 1, 実施例 2, および比較例 1 で得られたポリエーテルポリオールを使用して表 1 のような発泡处方にしたがつて発泡させフォームを作成しその物性を比較した。

表 1 発泡处方

発泡处方	1	2	3
実施例 1 のポリエーテルポリオール	100		
実施例 2 のポリエーテルポリオール		100	
比較例 1 のポリエーテルポリオール			100
水	3.0	3.0	3.0
トリエチレンジアミン	0.2	0.2	0.2
ジメチルエチノールアミン	1.0	1.0	1.0
粗ジフェニルメタンジイソシアネート			
トビトルエンジソシアネートビの 20:80(重量)の混合物	39.7	39.7	39.7

・ 2,4-, 2,6-異性体比 80:20 のもの

以下余白

6. 前記以外の発明者

姓 トシサキウタケンイクジ フカモトヨウ
住所 京都市左京区一乗寺坂本町 45

姓 カクトモ
氏名 杉浦富男

住所

氏名

住所

氏名

住所

氏名